

PAT-NO: JP02000338685A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000338685 A
TITLE: TREATING SOLUTION COMPOSITION AFTER ASHING AND
TREATMENT METHOD USING SAME
PUBN-DATE: December 8, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TANABE, MASAHIITO	N/A
WAKIYA, KAZUMASA	N/A
KOBAYASHI, MASAICHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOKYO OHKA KOGYO CO LTD	N/A

APPL-NO: JP11148926
APPL-DATE: May 27, 1999

*PH 8.5-13.5
sol-HF
metal free base
peroxide*

INT-CL (IPC): G03F007/42, G03F007/32 , H01L021/027

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a treating solution composition after ashing which prevents the corrosion of metal wiring and reliably **removes residue such as a degenerat ed photoresist** film and a metal deposition on a substrate subjected to ashing after dry etching under severer conditions in an ultrafine patterning process in 0.2-0.3 μm or below and can effectively prevent corrosion in the removal of the residue and in water rinsing and to provide a treatment method using the composition. }

SOLUTION: The salt of hydrofluoric acid and a metal ion-free base, hydroxylamine and water are blended to obtain the objective treating }

solution

composition after ashing. A substrate is subjected to ashing after etching

using a photoresist pattern disposed on the substrate as a mask and then the

substrate is treated by applying the treating solution composition.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-338685
(P2000-338685A)

(43)公開日 平成12年12月8日(2000.12.8)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
G 0 3 F 7/42		G 0 3 F 7/42	2 H 0 9 6
7/32	5 0 1	7/32	5 0 1 5 F 0 4 6
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 7 2 B

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平11-148926

(22)出願日 平成11年5月27日(1999.5.27)

(71)出願人 000220239

東京応化工業株式会社
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72)発明者 田辺 将人

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京
応化工業株式会社内

(72)発明者 脇屋 和正

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京
応化工業株式会社内

(74)代理人 100098800

弁理士 長谷川 洋子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アッシング後の処理液組成物およびこれを用いた処理方法

(57)【要約】

【課題】 0.2~0.3 μ mあるいはそれ以下の超微細パターン化プロセスにおけるより過酷な条件のドライエッチング、続いてアッシングが施された基板において、金属配線に対する腐食を防止し、かつホトレジスト変質膜、金属デポジション等の残渣物を確実に除去し得るとともに、残渣物除去処理時および水リンス時での腐食を有効に防止し得るアッシング後の処理液組成物およびこれを用いた処理方法を提供する。

【解決手段】 フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩、ヒドロキシルアミン、および水を配合させてアッシング後の処理液組成物とする。そして、基板上に設けたホトレジストパターンをマスクとして、該基板にエッチング、アッシング処理をした後、上記処理液組成物を適用して基板を処理する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩、(b) ヒドロキシルアミン、および(c) 水を配合してなる、アッシング後の処理液組成物。

【請求項2】 (a) 成分が0.05~10重量%、(b) 成分が1~45重量%配合され、残部が(c) 成分である、請求項1記載のアッシング後の処理液組成物。

【請求項3】 (a) 成分を形成するための金属イオンを含まない塩基が、ヒドロキシルアミン類、第1級、第2級または第3級脂肪族アミン、脂環式アミン、芳香族アミン、複素環式アミン、アンモニア水、および低級アルキル第4級アンモニウム塩基の中から選ばれる少なくとも1種である、請求項1または2記載のアッシング後の処理液組成物。

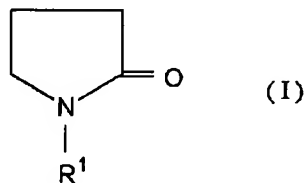
【請求項4】 (a) 成分がフッ化アンモニウムである、請求項1~3のいずれか1項に記載のアッシング後の処理液組成物。

【請求項5】 さらに(d) アンモニア水を配合してなる、請求項1~4のいずれか1項に記載のアッシング後の処理液組成物。

【請求項6】 (a) 成分が0.05~10重量%、(b) 成分が1~45重量%、(d) 成分が0.05~5重量%配合され、残部が(c) 成分である、請求項5記載のアッシング後の処理液組成物。

【請求項7】 さらに(e) 下記一般式(I)

【化1】

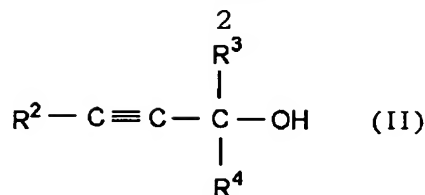


(式中、R¹は炭素原子数6~20のアルキル基を示す)で表されるN-アルキル-2-ピロリドン、およびアセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物の中から選ばれる少なくとも1種の界面活性剤を配合してなる、請求項1、3~5のいずれか1項に記載のアッシング後の処理液組成物。

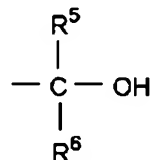
【請求項8】 (a) 成分が0.05~10重量%、(b) 成分が1~45重量%、(d) 成分が0.05~5重量%、(e) 成分が100~5000ppmの割合で配合され、残部が(c) 成分である、請求項7記載のアッシング後の処理液組成物。

【請求項9】 (e) 成分のアセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物を形成するためのアセチレンアルコールが、下記一般式(II)

【化2】



(ただし、R²は水素原子または
【化3】



を示し; R³、R⁴、R⁵、R⁶はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1~6のアルキル基を示す)で表される化合物である、請求項7または8記載のアッシング後の処理液組成物。

【請求項10】 (e) 成分のアセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物を形成するためのアルキレンオキシドが、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、またはこれらの混合物である、請求項7~9のいずれか1項に記載のアッシング後の処理液組成物。

【請求項11】 系中のpHが8.5~13.5である、請求項1~10のいずれか1項に記載のアッシング後の処理液組成物。

【請求項12】 (I) 金属層を有する基板上にホトレジスト層を設ける工程、(II) 該ホトレジスト層を選択的に露光する工程、(III) 露光後のホトレジスト層を現像してホトレジストパターンを設ける工程、(IV) 該ホトレジストパターンをマスクとして基板をエッチングして金属配線パターンを形成する工程、(V) ホトレジストパターンをアッシングする工程、(VI) アッシング工程後の基板を処理液組成物に接触させて処理する工程、および(VII) 上記処理後、さらに基板を水でリンス処理する工程、からなる基板の処理方法において、請求項1~11のいずれか1項に記載の処理液組成物を用いて基板を処理することを特徴とする処理方法。

【発明の詳細な説明】

40 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アッシング後の処理液組成物およびこれを用いた処理方法に関する。さらに詳しくは、基板上に設けられたホトレジストパターンをマスクとしてドライエッチング、続いてアッシングが施された基板の処理に優れる処理液組成物およびこれを用いた処理方法に関する。本発明処理液組成物は特に、0.2~0.3μmあるいはそれ以下の超微細なホトレジストパターンが形成された基板をエッチング、アッシングした後に生じたホトレジスト変質膜や金属デポジションに対しても高い除去能力を有し、また、各種金属配

線、金属層、CVD蒸着された金属絶縁層の腐食防止効果に優れる。本発明はICやLSI等の半導体素子あるいは液晶パネル素子の製造に好適に使用される。

【0002】

【従来の技術】ICやLSI等の半導体素子や液晶パネル素子は、基板上にCVD蒸着された金属層やSiO₂層等の絶縁層上にホトレジストを均一に塗布し、これを選択的に露光、現像処理をしてホトレジストパターンを形成し、このパターンをマスクとして上記CVD蒸着された金属層、SiO₂層等の絶縁層や、低温ポリシリコン膜、アモルファスシリコン膜等の半導体層が形成された基板を選択的にエッチングし、微細回路を形成した後、不要のホトレジスト層を除去して製造される。

【0003】ここで上記CVD蒸着された金属層としては、アルミニウム(Al)；アルミニウム-ケイ素(Al-Si)、アルミニウム-銅(Al-Cu)、アルミニウム-ケイ素-銅(Al-Si-Cu)等のアルミニウム合金(Al合金)；チタン(Ti)；チタナイトライド(TiN)、チタンタングステン(TiW)等のチタン合金(Ti合金)；タンタル(Ta)、窒化タンタル(TaN)、タングステン(W)、窒化タングステン(WN)など、種々のものが用いられるようになり、これらは単層～複数層にて基板上に形成される。

【0004】ところで近年の集積回路の高密度化に伴い、より高密度の微細エッチングが可能なドライエッチングが主流となっている。また、エッチング後の不要なホトレジスト層除去に際し、プラズマアッシングが行われている。これらエッチング、アッシング処理により、パターンの側部や底部等に、ホトレジスト変質膜等の残留物が角状となって残存したり、あるいは他成分由来の残渣物が付着して残存し、またエッチング時の金属層を削るときに金属デポジションが発生してしまう。そこでこれらが完全に除去されないと、半導体製造の歩留まり低下をきたすなどの問題を生じる。

【0005】これらの残渣物、デポジションは、エッチングガスの種類やアッシング条件、基板上に形成される金属の種類、絶縁層の種類、用いるホトレジストの種類等によって、それぞれ異なった組成のものが生成される。近年の半導体の様々な改良に伴う、各種処理における処理条件の過酷さや用いられる金属、絶縁層、ホトレジストの多種多様化などにより、残渣物、デポジションも複雑となり、これらの組成等を突き止めることが難しく、そのためこれといって満足できる処理液組成物、処理方法がないのが現状である。

【0006】さらに最近では、パターンのより一層微細化の傾向にあり、0.2～0.3μmあるいはそれ以下の超微細パターンのものが用いられるようになってきた。このような超微細パターンの形成された基板においては、エッチング、アッシングの条件もより一層過酷なものとなり、金属配線の防食性、残渣物の剥離性等に対

する要求も従来に比べて格段に高いものとなっており、従来の処理液組成物では現在の超微細化プロセスに対応できなくなっている。

【0007】従来、ホトレジスト変質膜除去液組成物やアッシング後の処理液組成物として、フッ化水素酸等のフッ素系化合物を含有する組成物が多用されているが、このような例として、例えば、特定の第四級アンモニウム塩とフッ素化合物、さらには有機溶媒を含有する半導体装置洗浄剤(特開平7-201794号公報)、フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩、および水溶性有機溶媒を含み、系のpHが5～8のレジスト用剥離液組成物(特開平9-197681号公報)、フッ素化合物、水溶性有機溶剤、および水をそれぞれ特定量含有する半導体装置用洗浄剤(特開平11-67632号公報)、特定の第四級アンモニウム水酸化物、酸化還元電位を有する求核アミン化合物、糖類および/または糖アルコール類、水をそれぞれ特定の配合割合で含有する剥離剤(特開平9-283507号公報)等が知られている。

【0008】しかしこれら各公報に記載の従来の剥離液、洗浄剤では、現在の0.2～0.3μmあるいはそれ以下の超微細パターン化プロセスにおける苛酷なエッチング、アッシング処理条件下においては、金属配線の腐食を防止しつつ、かつホトレジスト変質膜、金属デポジション等の残渣物を確実に除去し得ることが困難になってきている。

【0009】また、フッ化水素酸等のフッ素系化合物を含有する剥離液、洗浄剤では、剥離や洗浄等の処理後、通常水リンス処理を行うが、このとき腐食が起りやすいという問題がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、0.2～0.3μmあるいはそれ以下の超微細パターン化プロセスにおけるより過酷な条件のドライエッチング、続いてアッシングが施された基板において、金属配線に対する腐食を防止し、かつホトレジスト変質膜、金属デポジション等の残渣物を確実に除去し得るとともに、残渣物除去処理時および水リンス時での腐食を有効に防止し得るアッシング後の処理液組成物およびこれを用いた処理方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来のフッ化水素酸含有の処理液組成物では、フッ化水素酸の含有量を低減化すると残渣物の十分な除去能力が得られず、逆にフッ化水素酸の含有量を増大させると金属層または金属酸化層に対する腐食が起こるなどの問題が発生し、両者のバランスをとることが難しいという点に鑑み、このフッ化水素酸の影響をできるだけ抑えるべく鋭意検討を重ねた結果、フッ化水素酸と金属イオンを含

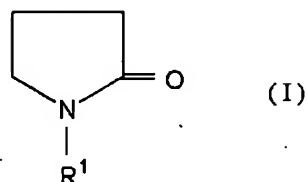
ない塩基との塩に、特定の成分を組み合せ配合することにより上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】すなわち本発明は、(a) フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩、(b) ヒドロキシルアミン、および(c) 水を配合してなるアッシング後の処理液組成物に関する。

【0013】また本発明は、上記(a)～(c)成分に加えて、さらに(d) アンモニア水、および/または、(e) 下記一般式(I)

【0014】

【化4】



【0015】(式中、R¹は炭素原子数6～20のアルキル基を示す)で表されるN-アルキル-2-ピロリドン、およびアセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物の中から選ばれる少なくとも1種の界面活性剤を配合してなるアッシング後の処理液組成物に関する。

【0016】上記処理液組成物は、系中のpHが8.5～13.5であるものが好ましい。

【0017】また本発明は、(I) 金属層を有する基板上にホトレジスト層を設ける工程、(II) 該ホトレジスト層を選択的に露光する工程、(III) 露光後のホトレジスト層を現像してホトレジストパターンを設ける工程、(IV) 該ホトレジストパターンをマスクとして基板をエッチングして金属配線パターンを形成する工程、(V) ホトレジストパターンをアッシングする工程、および(VI) アッシング工程後の基板を処理液組成物に接触させて処理する工程、および(VII) 上記処理後、さらに基板を水でリンス処理する工程、からなる基板の処理方法において、上記の処理液組成物を用いて基板を処理することを特徴とする処理方法に関する。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。

【0019】本発明の処理液組成物に用いられる(a)成分は、フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩である。ここで、金属イオンを含まない塩基としては、ヒドロキシルアミン類、第1級、第2級または第3級の脂肪族アミン、脂環式アミン、芳香族アミン、複素環式アミン等の有機アミン類、アンモニア水、低級アルキル第4級アンモニウム塩基等が好ましく用いられる。

【0020】ヒドロキシルアミン類としては、具体的にはヒドロキシルアミン(NH₂OH)、N-メチルヒドロキシルアミン、N、N-ジメチルヒドロキシルアミン、N、N-ジエチルヒドロキシルアミン等が例示され

る。

【0021】第1級脂肪族アミンとしては、具体的にはモノエタノールアミン、エチレンジアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール等が例示される。

【0022】第2級脂肪族アミンとしては、具体的にはジエタノールアミン、ジプロピルアミン、2-エチルアミノエタノール等が例示される。

【0023】第3級脂肪族アミンとしては、具体的にはジメチルアミノエタノール、エチルジエタノールアミン等が例示される。

【0024】脂環式アミンとしては、具体的にはシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等が例示される。

【0025】芳香族アミンとしては、具体的にはベンジルアミン、ジベンジルアミン、N-メチルベンジルアミン等が例示される。

【0026】複素環式アミンとしては、具体的にはピロール、ピロリジン、ピロリドン、ピリジン、モルホリン、ピラジン、ピペリジン、N-ヒドロキシエチルピペリジン、オキサゾール、チアゾール等が例示される。

【0027】低級アルキル第4級アンモニウム塩基としては、具体的にはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(=TMAH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリエチルアンモニウムヒドロキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリプロピルアンモニウムヒドロキシド、(1-ヒドロキシプロピル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド等が例示される。

【0028】中でも、アンモニア水、モノエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシドは、入手が容易である上に安全性に優れる等の点から好ましく用いられる。

【0029】金属イオンを含まない塩基は1種だけを用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0030】これら金属イオンを含まない塩基とフッ化水素酸との塩は、市販のフッ化水素50～60%濃度のフッ化水素酸に、金属イオンを含まない塩基をpHが5～8程度となるように添加することで製造することができる。このような塩としては、フッ化アンモニウム(NH₄F)が最も好ましく用いられる。(a)成分は1種または2種以上を用いることができる。

【0031】(b)成分としてはヒドロキシルアミン(NH₂OH)が用いられる。

【0032】(c)成分の水は、(b)成分等に必然的に含まれているものであるが、本発明ではさらに配合される。

【0033】本発明処理液組成物は、(a)成分、(b)成分、および(c)成分を配合することにより、0.2~0.3 μ mあるいはそれ以下の超微細なパターンの形成された基板において、金属配線に対する腐食を防止し、かつホトレジスト変質膜、金属デポジション等の残渣物を確実に除去することができる。また、残渣物除去処理時および水リンス時での腐食を有効に防止し得る。

【0034】本発明処理液組成物では、残渣物の剥離性と金属配線の防食性のバランスをより効果的にとるとい
10 う点から、本発明処理液組成物中、(a)成分の配合量の上限は10重量%が好ましく、特には5重量%が好ましい。また下限は0.05重量%が好ましく、特には0.1重量%が好ましい。

【0035】上記と同様の理由により、(b)成分の配合量の上限は45重量%が好ましく、特には30重量%が好ましい。また下限は1重量%が好ましく、特には2重量%が好ましい。

【0036】(c)成分は全組成中に他配合成分の配合量の残部分含有される。

【0037】本発明処理液組成物は、上記(a)~(c)成分に加えて、さらに、(d)成分、および/または(e)成分を配合することができる。

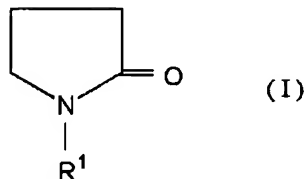
【0038】本発明では(d)成分としてアンモニア水が用いられる。(d)成分を配合することにより、金属配線の腐食をより効果的に防止することができる。

【0039】本発明処理液組成物中、(d)成分の配合量の上限は5重量%が好ましく、特には4重量%が好ましい。また下限は0.05重量%が好ましく、特には0.1重量%が好ましい。

【0040】また本発明では(e)成分として下記一般式(I)

【0041】

【化5】



【0042】(式中、R¹は炭素原子数6~20のアルキル基を示す)で表されるN-アルキル-2-ピロリドン、およびアセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物の中から選ばれる少なくとも1種の界面活性剤が用いられる。

【0043】(e)成分は界面活性剤としてそれ自体は公知の物質である。本発明ではこの(e)成分を配合することにより、処理液組成物自体の浸透性を向上させ、濡れ性を向上させることができ、ホールパターン等
50 形成する際、パターン側面との接触面積が大きくなる。そ

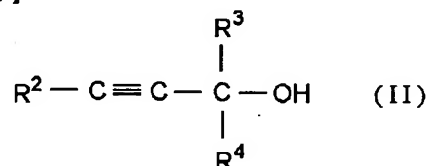
れによってパターン底部に発生した金属デポジション等の除去能力が向上するものと思われる。

【0044】上記一般式(I)で示されるN-アルキル-2-ピロリドンの具体例としては、N-ヘキシル-2-ピロリドン、N-ヘプチル-2-ピロリドン、N-オクチル-2-ピロリドン、N-ノニル-2-ピロリドン、N-デシル-2-ピロリドン、N-ウンデシル-2-ピロリドン、N-ドデシル-2-ピロリドン、N-トリデシル-2-ピロリドン、N-テトラデシル-2-ピ
10 ロリドン、N-ペンタデシル-2-ピロリドン、N-ヘキサデシル-2-ピロリドン、N-ヘプタデシル-2-ピロリドン、N-オクタデシル-2-ピロリドン等が挙げられる。中でもN-オクチル-2-ピロリドン、N-ドデシル-2-ピロリドンがそれぞれ「SURFADONE LP100」、「SURFADONE LP300」(以上、いずれもアイエスピー・ジャパン社製)として市販されており、好適に用いられる。

【0045】アセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物において、該付加物を形成するアセチレンアルコールとしては、下記一般式(II)

【0046】

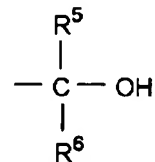
【化6】



【0047】(ただし、R²は水素原子または

30 【0048】

【化7】

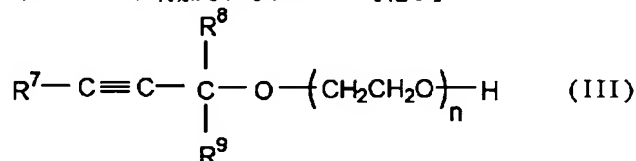


【0049】を示し; R³、R⁴、R⁵、R⁶はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1~6のアルキル基を示す)
40 で表される化合物が好ましく用いられる。ここで炭素原子数1~6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、3-メチルペンチル基、2,2-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基等が例示される。

【0050】このアセチレンアルコールは、例えば「サーフィノール」、「オルフィン」(以上いずれもAir Product and Chemicals Inc.製)等のシリーズとして市販

されており、好適に用いられる。中でもその物性面から「サーフィノール104」、「サーフィノール82」あるいはこれらの混合物が最も好適に用いられる。他に「オルフィンB」、「オルフィンP」、「オルフィンY」等も用いることができる。

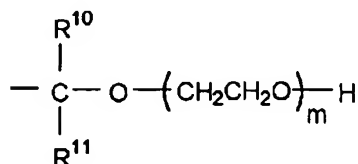
【0051】上記アセチレンアルコールに付加されるア*



【0054】(ただし、R⁷は水素原子または

【0055】

【化9】



【0056】を示し；R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基を示す)で表される化合物が好ましく用いられる。ここで(n+m)は1～30までの整数を表し、このエチレンオキシドの付加数によって水への溶解性、表面張力等の特性が微妙に変わってくる。

【0057】アセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物は、「サーフィノール」(Air Product and Chemicals Inc.製)のシリーズ、あるいは「アセチレノール」(川研ファインケミカル(株)製)のシリーズ等として市販されており、好適に用いられる。中でもエチレンオキシドの付加数による水への溶解性、表面張力等の特性の変化等を考慮すると、「サーフィノール440」(n+m=3.5)、「サーフィノール465」(n+m=10)、「サーフィノール485」(n+m=30)、「アセチレノールEL」(n+m=4)、「アセチレノールEH」(n+m=10)、あるいはそれらの混合物が好適に用いられる。特に「アセチレノールEL」と「アセチレノールEH」の混合物が好ましく用いられる。中でも、「アセチレノールEL」と「アセチレノールEH」を2:8～4:6(重量比)の割合で混合したものが特に好適に用いられる。

【0058】本発明処理液組成物中、(e)成分の配合量の上限は5000ppmが好ましく、特に3000ppmが好ましい。また下限は100ppmが好ましく、特に300ppmが好ましい。(e)成分が上記配合量範囲よりも多くなると、気泡の発生が考えられ、濡れ性の向上は飽和しそれ以上加えてもさらなる効果の向上は望めず、一方、上記範囲よりも少ない場合は、求※50

*ルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシドあるいはその混合物が好ましく用いられる。

【0052】本発明では、下記一般式(III)

【0053】

【化8】

※める濡れ性の十分な効果を得るのが難しい。なお、

(e)成分としてN-アルキル-2-ピロリドンを用いた場合とアセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物を用いた場合とでは好適配合量が多少異なり、N-アルキル-2-ピロリドンでは1000～2000ppm程度、アセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物では500ppm前後の配合量が好ましい。(e)

20 成分は1種または2種以上を用いることができる。

【0059】本発明処理液組成物には、さらに必要に応じて、防食剤を配合することができる。防食剤は、従来の有機アミン系剥離液に用いられている防食剤を任意に使用することができるが、特に、芳香族ヒドロキシ化合物、アセチレンアルコール、カルボキシル基含有有機化合物およびその無水物、トリアゾール化合物、並びに糖類からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく用いられる。

【0060】本発明のアッシング後の処理液組成物は、30 ネガ型およびポジ型ホトレジストを含めてアルカリ水溶液で現像可能なホトレジストに有利に使用できる。このようなホトレジストとしては、(i)ナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂を含有するポジ型ホトレジスト、(ii)露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する化合物およびアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型ホトレジスト、(iii)露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する基を有するアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型ホトレジスト、および(iv)光により酸を発生する化合物、架橋剤およびアルカリ可溶性樹脂を含有するネガ型ホトレジスト等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0061】本発明の処理方法は、(I)金属層を有する基板上にホトレジスト層を設ける工程、(II)該ホトレジスト層を選択的に露光する工程、(III)露光後のホトレジスト層を現像してホトレジストパターンを設ける工程、(IV)該ホトレジストパターンをマスクとして基板をエッチングして金属配線パターンを形成する工程、(V)ホトレジストパターンをアッシングする工程、およ

び(VI) アッシング工程後の基板を処理液組成物に接触させて処理する工程、および(VII) 上記処理後、さらに基板を水でリンス処理する工程、からなる基板の処理方法において、上記した本発明処理液組成物を用いて基板を処理することからなる。

【0062】具体的には、例えばシリコンウェーハ、ガラス等の基板上に、蒸着等により金属・金属酸化層、さらには所望により、 SiO_2 膜等の絶縁層、低温ポリシリコン膜、アモルファスシリコン膜等の半導体層や、平坦化のために有機SOG層等を設け、続いてこれらの層上にホトレジスト層を形成する。

【0063】上記金属・金属酸化層としては、アルミニウム(Al)；アルミニウム-ケイ素(Al-Si)、アルミニウム-銅(Al-Cu)、アルミニウム-ケイ素-銅(Al-Si-Cu)等のアルミニウム合金(Al合金)；チタン(Ti)；チタンナイトライド(TiN)、チタタンングステン(TiW)等のチタン合金(Ti合金)；タンタル(Ta)、窒化タンタル(TaN)、タンングステン(W)、窒化タンングステン(WN)等が用いられ、これらは単層～複数層にて基板上に形成される。特に、Al；Al-Si、Al-Cu、Al-Si-Cu等のAl合金；Ti；TiN、TiW等のTi合金にあつては、後工程のアッシング処理を施した場合には、残渣物が付着し、デポジションが生じやすいので、本発明の処理液組成物は、その残渣物の除去並びにこれら金属・金属酸化層の腐食防止に格別にその効果を発揮し得る。

【0064】有機SOG層は公知のものを用いることができる。SOG層はケイ素化合物含有塗布液を基板上に塗布、形成される酸化ケイ素膜で、有機SOG層は、この酸化ケイ素膜のSiに、低級アルカリ(例えば CH_3 等)の有機基が結合した構成を有する。

【0065】次いでホトレジストパターンを形成する。露光、現像条件は、目的に応じて用いるホトレジストにより適宜、選択し得る。露光は、例えば紫外線、遠紫外線、エキシマレーザ、X線、電子線などの活性光線を発光する光源、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ等により、所望のマスクパターンを介してホトレジスト層を露光するか、あるいは電子線を走査しながらホトレジスト層に照射する。その後、必要に応じて、露光後加熱処理(ポストエクスポージャーバーク)を行う。

【0066】次にホトレジスト用現像液を用いてパターン現像を行い、所定のホトレジストパターンを得ることができる。なお、現像方法は特に限定されるものでなく、例えばホトレジストが塗布された基板を現像液に一定時間浸漬した後、水洗して乾燥する浸漬現像、塗布されたホトレジストの表面に現像液を滴下し、一定時間静置した後、水洗乾燥するパドル現像、ホトレジスト表面に現像液をスプレーした後に水洗乾燥するスプレー現像

等、目的に応じた種々の現像を行うことができる。

【0067】次いで、形成されたホトレジストパターンをマスクとして、上記金属層や絶縁層を選択的にドライエッチング等によりエッチングし、微細回路を形成した後、不要のホトレジスト層をプラズマアッシングにより除去する。このとき、基板表面にアッシング後のレジスト残渣(ホトレジスト変質膜)や金属層エッチング時に発生した金属デポジションが残渣物として付着、残存する。

【0068】これら残渣物を本発明処理液組成物に接触させて、基板上の残渣物や金属デポジションを除去する。本発明処理液組成物を用いることにより、これらホトレジスト変質膜や金属デポジション等の残渣物が容易に除去される。特にAlやAl合金等の金属を有する基板に対する腐食防止効果に優れる。

【0069】なお、アッシング後の基板の処理液組成物への接触は、例えば、パドル法、ディップ法、シャワー法等の方法で行われる。ここで、パドル法とは、枚葉式の処理方法で、基板ごとにノズルから洗浄液を滴下し、表面張力を利用して一定時間処理液と基板を接触させた後、基板をスピナー等で回転させ液を飛ばすことにより処理を行う方法をいう。ディップ法とは、処理液組成物で満たされた槽の中にウェーハをウェーハカセットごと一定時間浸漬することにより処理を行う方法をいう。シャワー法とは、ウェーハをカセットごと回転させ、その一方向より複数のノズルから処理液を吹き付けることにより処理を行う方法をいう。

【0070】上記残渣物除去処理後、水リンス処理を行う。従来、フッ化水素酸等のフッ素系化合物を含有する剥離液や洗浄剤では、この水リンス処理時に腐食が発生しやすかったのに対し、本発明では、水リンス処理時においても腐食を防止することができる。

【0071】本発明の処理液組成物およびこれを用いた処理方法は、0.2～0.3 μm あるいはそれ以下の超微細なホトレジストパターンが形成された基板をエッチング、アッシングした後に生じたホトレジスト変質膜や金属デポジションに対して優れた除去性を有し、また、各種金属配線、金属層等に対する腐食を有効に防止し得る。

【0072】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、配合量は特記しない限り重量%で示す。

【0073】(実施例1～5、比較例1～5)

【0074】[アッシング後残渣物の除去性] SiO_2 層を形成したシリコンウェーハを基板として、該基板上に第1層としてTiN層を、第2層としてAl-Cu層を、第3層としてTi層を形成し、この上にナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂からなるポジ型ホ

トレジスト組成物であるTHMR-iP3300(東京応化工業(株)製)をスピンナー塗布し、90℃にて90秒間のプリベークを施し、膜厚0.2μmのホトレジスト層を形成した。このホトレジスト層をNSR-2005i10D(ニコン(株)製)を用いてマスクパターンを介して露光し、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液を用いて現像処理し、0.3μmライン・アンド・スペースのホトレジストパターンを得た。次いで120℃で90秒間のポストベークを行った。

【0075】次に、上記基板に対してエッチング装置TSS-6000(東京応化工業(株)製)を用いて、塩素と三塩化ホウ素の混合ガスをエッチャントとして、圧力5mmTorr、ステージ温度20℃で168秒間基板をエッチング処理し、次いで酸素とトリフルオロメタンの混合ガスを用い、圧力20mmTorr、ステージ温度20℃で30秒間、アフターコーロージョン処理(塩素原子を除く処理)を行った。

【0076】次に、アッシング装置TCA-3822(東京応化工業(株)製)で、圧力1.2mmTorr、ステージ温度220℃で40秒間ホトレジストパターンのプラズマアッシング処理を行った。

*

*【0077】続いて、上記プラズマアッシング処理済み基板を、表1～2に示す処理液組成物に23℃、10分間浸漬させ、アッシング後残渣物の除去処理を行った。処理を行った基板を純水でリンス処理し、残渣物の除去具合をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により観察し、下記基準により評価した。結果を表1～2に示す。

(評価)

○: 残渣物が完全に除去されていた

×: 残渣物がかなり残った

10 【0078】[金属配線に対する防食性(A1エッチレート)]SiO₂層を形成したシリコンウェハ上にA1配線を設けた。これを、表1～2に示す各処理液組成物をそれぞれ水で5倍に希釈した20%水溶液処理液組成物に23℃、20分間浸漬処理させた後のA1配線の膜減り量を段差測定装置である「DekTak 3030 Auto 2」(ULVAC社製)を用いて計測した。計測値から、1分間あたりの膜減り量を求め、A1のエッチレート(オンゲストローム/min)を算出した。結果を表1～2に示す。

20 【0079】

【表1】

組 成 (重量%)		実 施 例				
		1	2	3	4	5
(a)成分	フッ化アンモニウム (NH ₄ F)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(b)成分	ヒドロキシルアミン (NH ₂ OH)	15	15	5	15	15
(c)成分	水	残 部	残 部	残 部	残 部	残 部
(d)成分	アンモニア水	0.5	—	0.5	0.5	0.5
(e)成分	N-オクチル-2-ピロリドン	—	—	—	500ppm	—
	アセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物	—	—	—	—	1000ppm
pH		9.6	8.7	9.5	9.6	9.6
残渣物の除去性		○	○	○	○	○
A1エッチレート (オンゲストローム/min)		5.6	6.3	6.1	5.4	5.5

【0080】

※ ※【表2】

15

16

組 成 (重量%)		比 較 例				
		1	2	3	4	5
(a)成分	フッ化アンモニウム (NH ₄ F)	1	1	1	1	—
(b)成分	ヒドロキシルアミン (NH ₂ OH)	—	—	—	—	15
(c)成分	水	30	30	30	50	65
(d)成分	アンモニア水	—	—	—	—	—
(e)成分	N-ドデシル-2-ピロリドン	—	—	—	—	—
	アセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物	1000 ppm	1000 ppm	—	—	—
その他 の成分	DMSO	残 部	残 部	残 部	—	—
	HF	—	0.05	—	—	—
	DMF	—	—	—	残 部	—
	TMAHのギ酸塩	—	—	—	10	—
	TMAH	—	—	—	—	10
	ソルビトール	—	—	—	—	10
pH		8.0	8.0	8.0	6.6	14.0 超
残渣物の除去性		○	○	○	○	×
A1エッチレート (mg/ストローク/min)		45.3	62.5	47.7	48.3	80.0 超

【0081】なお、表1～2中、アセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物は、「アセチレノールE L」と「アセチレノールEH」を3：7（重量比）の割合で混合した混合物を用いた。

【0082】また表2中、DMSOはジメチルスルホキシドを、HFはフッ化水素酸を、DMFはN，N-ジメチルホルムアミドを、TMAHはトリメチルアンモニウムヒドロキシドをそれぞれ表す。

【0083】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、より過酷な条件のドライエッチング、アッシングが施され*

*た基板の処理性に優れるとともに、金属層が形成された基板に対する腐食防止効果に優れるアッシング後の処理液組成物およびこれを用いた処理方法が提供される。本発明の処理液組成物および処理方法は、0.2～0.3 μmあるいはそれ以下の超微細なホトレジストパターンが形成された基板をエッチング、アッシングした後に生じたホトレジスト変質膜や金属デポジションに対して高い除去能力を有し、また、各種金属配線（金属層）、CVD蒸着された金属絶縁層の腐食防止効果に優れる。本発明はまた、残渣物除去処理時および水リンス時での腐食を有効に防止し得る。

フロントページの続き

(72)発明者 小林 政一
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H096 AA25 BA10 CA14 EA02 EA30
GA08 HA23 LA09
5F046 MA02 MA12 MA17